

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 737 684 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.10.1996 Patentblatt 1996/42

(51) Int Cl.⁶: C07D 403/12, C07D 249/18,
C07D 249/08, C09K 15/30,
C23F 11/14, C10M 133/44
// C10N30:12, C10N30:14

(21) Anmeldenummer: 96810205.3

(22) Anmeldetag: 02.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL

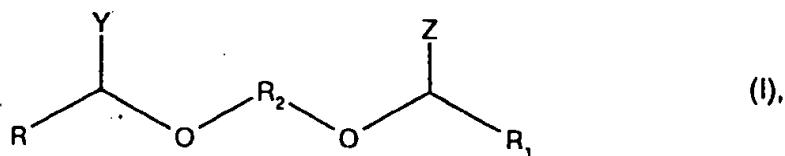
(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
4002 Basel (CH)

(30) Priorität: 11.04.1995 CH 1070/95

(72) Erfinder: Wolf, Jean-Pierre, Dr.
1791 Courtaman (CH)

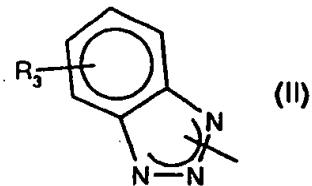
(54) (Benz)Triazolreste enthaltende Verbindungen, deren Herstellung und deren Verwendung als Metalldesaktivatoren und Korrosionsschutzmittel

(57) Es werden Verbindungen der Formel I sowie deren Mischungen beschrieben,

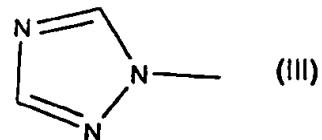


worin

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest der Formel



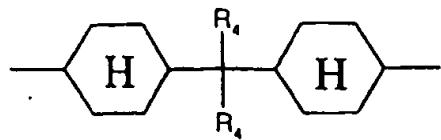
oder



sind.

R und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, R₂ C₂-C₂₀ Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen, ein Rest der Formel

EP 0 737 684 A1



oder $-(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}-$ ist, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 20 stehen,
 R_3 für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl steht, und
 R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

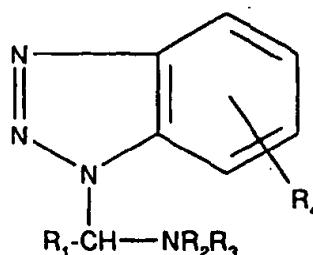
Die Verbindungen/Mischungen eignen sich besonders als Metalldesaktivatoren für die Anwendung in Schmierstoffen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, vor allem als Metalldesaktivatoren und Korrosionsinhibitoren geeignete Verbindungen mit Triazol- und/oder Benzotriazolgruppen, deren Mischungen, diese Verbindungen oder deren Mischungen enthaltende Zusammensetzungen sowie ihre Verwendung und Herstellung.

Kupferionen katalytisch bekanntlich die Autoxidation sowie die Peroxidradikalbildung in organischen Materialien. Dies trifft auch für den oxidativen Abbau von Schmierstoffen zu. (Vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A3, p. 104). Durch Zugabe von Benzotriazol oder Benzotriazol-Derivaten, meist zusammen mit Antioxidantien, kann die Beschleunigung der Schmierstoffzerersetzung durch Kupfer drastisch verringert werden.

Man setzt technisch zur Zeit beispielsweise Verbindungen des Typs



15

20

ein, worin z.B. R₁ Wasserstoff, R₂ und R₃ 2-Ethylhexyl oder Hydroxyethyl sind und R₄ Wasserstoff oder Methyl ist (s. z.B. US 4,683,071 und US 4,701,273).

In US 5,076,948 werden N-Triazolverbindungen mit Alkoxygruppen beschrieben. Weiterhin sind aus den Patentschriften US 4,153,565 und US 5,032,300 N-Benzotriazolverbindungen mit Alkoxygruppen bekannt.

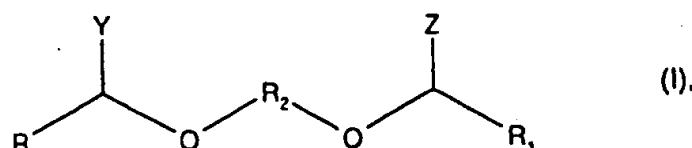
Katritzky et al. beschreiben Verbindungen, welche zwei über Stickstoff gebundene Benzotriazolreste enthalten [A. R. Katritzky et al., J. Chem Soc. Perkin Trans. 1987, 791; 1990, 1717; J. Heterocyclic Chem. 27, 1543 (1990)].

Es besteht weiterhin ein Bedarf an Wirkstoffen mit metalldesaktivierenden bzw. korrosionsverhindernden Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß die im folgenden näher beschriebenen, zwei (Benzotriazolreste enthaltenden Verbindungen ausgezeichnete metalldesaktivierende und korrosionsverhindernde Eigenschaften aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher Verbindungen der Formel I

35



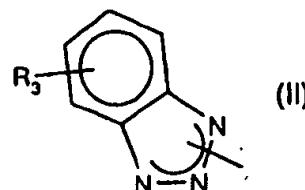
40

worin

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest der Formel

45

50

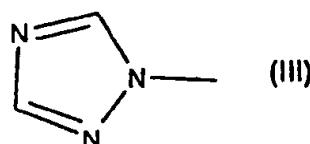


oder

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

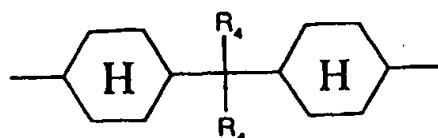


10

sind,

 R und R_1 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, mit C_1 - C_5 -Alkyl substituiertes C_5 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, R_2 C_2 - C_{20} Alkylen, C_5 - C_8 -Cycloalkylen, ein Rest der Formel

15



20

oder $(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}$ ist, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 20 stehen, R_3 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht, und R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

25

sowie Mischungen solcher Verbindungen.

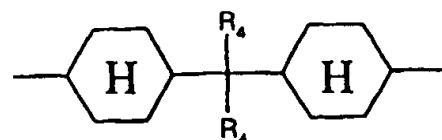
Die Erfindung betrifft insbesondere auch Mischungen der soeben beschriebenen Verbindungen der Formel I, in denen die Reste Y und Z verschieden sind mit Verbindungen der Formel I, in denen die Reste Y und Z gleich sind.

Zweckmäßig sind Verbindungen bzw. Verbindungsgemische der Formel I, worin R und R_1 Wasserstoff, C_1 - C_9 -Alkyl oder Phenyl,

30

 R_2 C_2 - C_{15} -Alkylen, C_5 - C_8 -Cycloalkylen, ein Rest der Formel

35

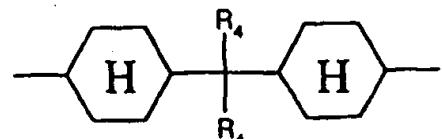
oder $-(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}-$, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 10 stehen, und
 R_3 Wasserstoff oder Methyl sind.Bevorzugt sind in den Verbindungen der Formel I R und R_1 gleich.

Bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formel I, worin

45

 R und R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl sind, R_2 C_2 - C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen oder ein Rest der Formel

50



55

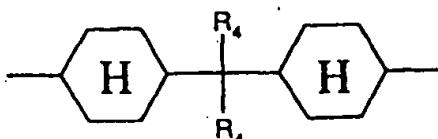
oder $(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}$ ist, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 10 stehen, und R_3 Wasserstoff oder Methyl ist.

Besonders bevorzugt sind in den soeben beschriebenen Verbindungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

R und R₁ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl und
R₂ C₂-C₈-Alkylen oder Cyclohexylen oder ein Rest der Formel

5



10

C₁-C₁₂-Alkyl bedeutende Reste können gerad- oder verzweigtkettig sein und sind je nach der bezeichneten Zahl der C-Atome beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethyl butyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, oder 1-Methylundecyl.

15

R₃ als Alkylrest hat bevorzugt 1-4 C-Atome und ist insbesondere Methyl.

C₅-C₈-Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl; bevorzugt sind Cycloalkylreste mit 5 oder 6 C-Atomen, besonders Cyclohexyl.

20

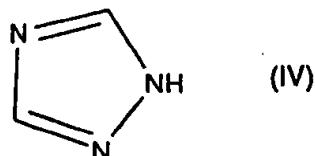
C₅-C₈-Cycloalkylen kann beispielsweise Cyclohexylen, Cyclopentylen oder Cyclooctylen sein. Bevorzugt handelt es sich um Cyclohexylen.

Mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl ist vorzugsweise mit Methyl oder Ethyl substituiert und ist insbesondere Methyl, Xylyl oder Tolyl.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zu Herstellung von Verbindungen der Formel I und deren Mischungen, bei dem man Triazol der Formel

25

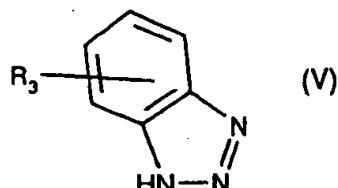
30



oder ein Benzotriazol der Formel

35

40



oder Mischungen davon

45

(i) mit Aldehyden R₁CHO oder RCHO oder Mischungen solcher Aldehyde und Diolen HO-R₂-OH umsetzt, wobei die Reste R, R₁, R₂ und R₃ wie anfangs definiert sind oder

(ii), wenn R₁ und R Methyl sind und R₂ und R₃ wie anfangs definiert sind, man mit Divinylethern der Formel H₂C=CH-O-R₂-O-CH=CH₂ umsetzt.

50

Dabei können beliebige Mischungen von Verbindungen der Formeln IV und V eingesetzt werden, sofern von Mischungen dieser Verbindungen ausgegangen wird. Bevorzugt liegt dabei das Molverhältnis IV : V im Bereich von 1:99 bis 99:1, insbesondere von 1:9 bis 9:1 und ganz besonders von 1:4 bis 4:1.

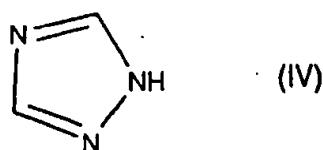
Die Erfindung betrifft ferner die nach obigem Verfahren erhältlichen Produkte bzw. Produktgemische.

55

Die in den Mischungen verschiedener Verbindungen der Formel I vorliegenden einzelnen Spezies kann man entweder durch Einsatz reiner unvermischter Ausgangsstoffe rein erhalten (vgl. weiter unten die Beispiele 2, 6, 13), oder sie können mit konventionellen physikalischen Trennmethoden, wie z.B. Chromatographie, aus den Mischungen isoliert werden.

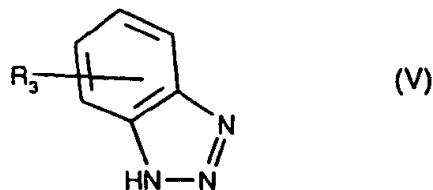
Da man also zur Herstellung der Verbindungen der Formel I und deren Mischungen Triazol

5



10 und/oder Benzotriazole

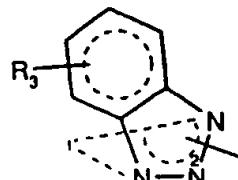
15



20 in beliebigen Mischungsverhältnissen einsetzen kann, richtet sich die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mischungen nach dem Verhältnis, in denen die Ausgangsstoffe IV und V eingesetzt werden. Die Reaktivität von Benzotriazolderivaten und Triazol in den für die Herstellung möglichen Reaktionen ist weitgehend gleich. Es entstehen daher Gemische von Verbindungen der Formel I mit gleichen und verschiedenen Resten Y und Z, deren Zusammensetzung weitgehend von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängt und eine im wesentlichen statistische
25 Verteilung der Reaktionsprodukte aufweist.

Der nicht festgelegte Ort der freien Bindung in Formel II

30



35

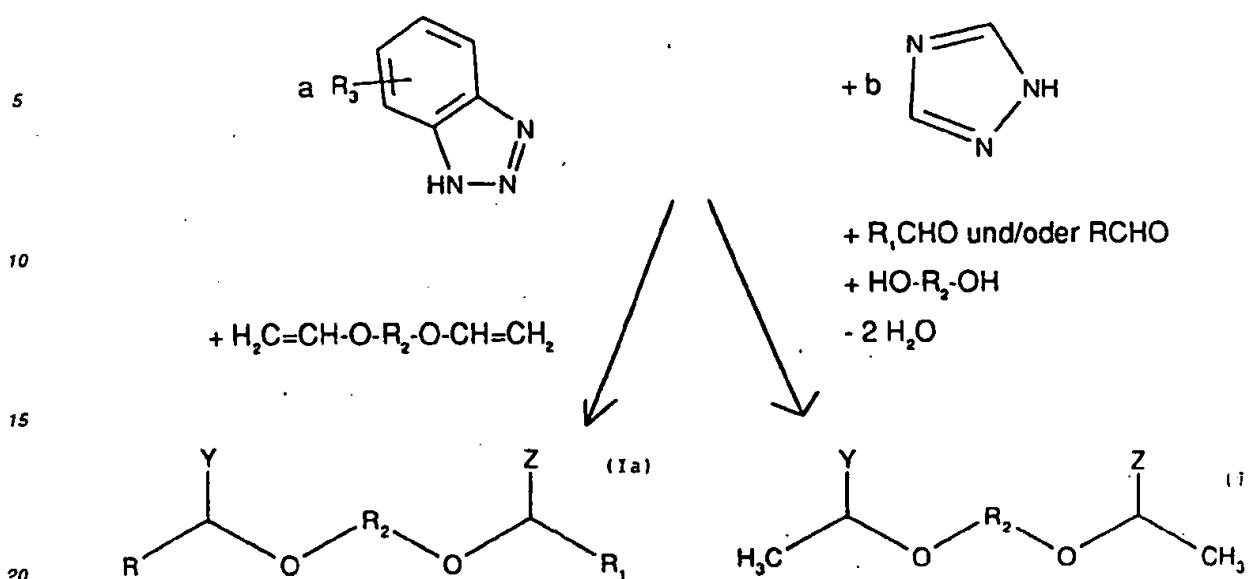
soll andeuten, daß jeweils die Substitution in 1- oder 2-Position des Benzotriazols erfolgen kann, da das Benzotriazol in mesomeren Grenzstrukturen existiert.

Für die Herstellung der Verbindungen der Formel I kommen z. B. die beiden im folgenden erläuterten und in den Beispielen ausführlich illustrierten, in der organischen Chemie geläufigen, Methoden in Frage [vgl. A.R. Katritzky et al., J. Chem Soc. Perkin Trans. 1987, 791; 1990, 1717; J. Heterocyclic. Chem. 27, 1543 (1990); J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1989, 639]. Man kann das Benzotriazol und/oder Triazol mit einer aequimolaren Menge Aldehyd und der halben molaren Menge eines Diols der Formel HO-R₂-OH - beispielsweise sauer katalysiert, z.B. durch p-Toluolsulfonsäure - umsetzen. Alternativ kann das (Benzo)Triazol direkt mit der halben molaren Menge eines Divinylethers der Formel H₂C=CH-O-R₂-O-CH=CH₂ (VI) umgesetzt werden - vorteilhaft ebenfalls sauer katalysiert. Man erhält dann Verbindungen der Formel I, worin R und R₁ Methyl sind (siehe Schema weiter unten).

Die Umsetzungen erfolgen z.B. nach folgendem Reaktionsschema:

50

55



Darin haben die Reste Y, Z, R und R_1 bis R_3 die anfangs angegebenen Bedeutungen, und a und b nehmen Werte von 0 bis 2 an, wobei die Summe von a und b 2 ist.

25 Die Kondensation kann in unpolaren organischen Lösungsmitteln unter Katalyse einer Säure wie zweckmäßigerweise para-Toluolsulfinsäure erfolgen.

Die Verbindungen können auch in Alkoholen oder Alkohol/Wasser-Gemischen hergestellt werden, beispielsweise in Ethanol, Methanol oder deren Mischungen mit Wasser. Unter diesen Umständen kann auf einen sauren Katalysator verzichtet werden.

30 Die Produkte können, wie oben erwähnt, in der 1- oder 2-Position des Benzotriazolsystems substituiert sein (1- oder 2-Benzotriazolylierungen). Eine Trennung etwaiger Isomeren ist nicht vonnöten, kann aber mit üblichen Methoden, wie z.B. Chromatographie, erfolgen. Bevorzugt werden in der Praxis die aus der Reaktion direkt erhaltenen Gemische eingesetzt.

Die eingesetzten Ausgangsstoffe sind kommerziell erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar. Es ist darauf hinzuweisen, daß beim Einsatz von Methylbenzotriazol bevorzugt eine Mischung von 4- und 5-Methylbenzotriazol verwendet wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich hervorragend als Metalldesaktivatoren und Antioxidantien für organische Materialien, insbesondere solche, die in Kontakt mit Metallen kommen oder Metallionen als Verunreinigungen enthalten. Für Schmiermittel zeigt sich auch eine deutliche Verschleißschutzaktivität. Die Erfindung betrifft daher auch Zusammensetzungen enthaltend

- a1) einen Schmierstoff, eine Metallbearbeitungs- oder Hydraulikflüssigkeit oder
a2) ein Beschichtungs- oder Überzugsmittel, insbesondere einen Lack,
und

b) mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei die oben als bevorzugt genannten Verbindungen der Formel I und deren Gemische zu bevorzugten Zusammensetzungen führen

50 Die Verbindungen der Formel I wirken an der Verhinderung von Oxidations- und Zersetzungsprozessen mit, indem sie insbesondere Kupferionen binden und so deaktivieren. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Additive in Schmierstoffen, Hydraulik- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Beschichtungs- und Überzugsmitteln, insbesondere als Metalldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren.

Die in Frage kommenden Schmierstoffe, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Ölen oder Mischungen davon. Die Schmierstoffe sind dem Fachmann gebräuchlich und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), in Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) und in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd.13, Seiten 85-94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben.

Die Schmierstoffe sind insbesondere Öle und Fette, beispielsweise basierend auf einem Mineralöl. Bevorzugt sind

Öle.

Eine weitere Gruppe von Schmierstoffen, die zur Anwendung gelangen können, sind pflanzliche oder tierische Öle, Fette, Talge und Wachse oder deren Gemische unter einander oder Gemische mit den erwähnten mineralischen oder synthetischen Ölen. Pflanzliche und tierische Öle, Fette, Talge und Wachse sind beispielsweise Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Rüböl, Rapsöl, Leinöl, Erdnußöl, Sojabohnenöl, Baumwollöl, Sonnenblumenöl, Kürbiskernöl, Kokosnussöl, Maisöl, Rizinusöl, Baumnußöl und Mischungen davon, Fischöle, Talge von Schlachtieren wie Rindertalg, Klauenfett und Knochenöl sowie deren modifizierte, epoxidierte und sulfoxidierte Formen, beispielsweise epoxidiertes Sojabohnenöl.

Die Mineralöle basieren insbesondere auf Kohlenwasserstoffverbindungen.

Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis der aliphatischen oder aromatischen Carboxylester, der polymeren Ester, der Polyalkylen oxide, der Phosphorsäureester, der Poly- α -olefine oder der Silicone, eines Diesters einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z.B. Diocetylsebacat oder Dinonyl adipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Trimethylolpropan-tripelargonat, Trimethylol propan-tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z.B. Pentaerythrit-tetrapropylat, oder eines komplexen Esters von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder von einem Gemisch davon. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z.B. Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glycole, Polyglycole und Polyalkylenglycole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Hydraulikflüssigkeiten können auf Basis der gleichen Substanzen hergestellt werden wie vorstehend für die Schmiermittel beschrieben. Häufig handelt es sich dabei auch um Emulsionen solcher Substanzen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten.

Erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzungen finden z.B. Verwendung in Verbrennungsmotoren, z.B. in Kraftfahrzeugen, ausgerüstet z.B. mit Motoren des Otto-, Diesel-, Zweitakt-, Wankel- oder Orbitaltyps.

Die Verbindungen der Formel I sind gut in Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten löslich und sind deshalb als Zusätze zu Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten besonders geeignet.

Die Verbindungen der Formel I bzw. deren Gemische können den Schmierstoffen auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Die Verbindungen sind beispielsweise in Ölen gut löslich. Es ist auch möglich, einen sogenannten Masterbatch herzustellen, der nach Maßgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen mit dem entsprechenden Schmierstoff verdünnt werden kann. In solchen Fällen sind auch Konzentrationen über 10 Gew.% möglich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, wie oben beschrieben, können z.B. in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, zweckmäßig in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, in dem Schmierstoff, der Metallbearbeitungs- oder der Hydraulikflüssigkeit vorliegen.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen können die Schmiermittel, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten noch weitere übliche Additive enthalten, wie z.B. weitere Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositäts-Index-Verbesserer, Stockpunktterniedriger, Dispergiemittel/Tenside und Hochdruck- und Verschleißschutzadditive (Extreme Pressure/Anti Wear Additives).

Beispiele hierfür sind:

Beispiele für phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Tert-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-decyldithiomethyl-4-nonylphenol.

3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

4. Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

6. Alkylen-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexyl phenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tertbutylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1 Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1 Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecyl mercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrate], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecyl mercapto-butane, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetra methylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol

10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy anilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy anilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxyl)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Di ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methyl benzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.

12. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-tri oxabicyclo-[2.2.2]-octan.

14. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexan diol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentyl glycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

15. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentyl glycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9- Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentyl glycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

17. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl propionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis-(3',5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Beispiele für aminische Antioxidantien:

5 N,N'-Di-isopropyl-p-phenylen diamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylen diamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylen diamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylen diamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylen diamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylen diamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylen diamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylen diamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen diamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylen diamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylen diamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylen diamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylen diamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isoproxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylarnino-phenol, 4-Nonanoylarnino-phenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylarnino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N, N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylarnino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N'-Bis-(2',6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylen diamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

20 Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder der Thio diessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure, 2,2,12,12-Tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridecan und 2,2,15,15-Tetra methyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecan.

Beispiele für Metall-Desaktivatoren, z.B. für Kupfer, sind:

- a) Benzotriazole und deren Derivate, z.B. 4- oder 5-Alkylbenzotriazole (z.B. Tolutriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 5,5'-Methylenbis-benzotriazol; Man nich-Basen von Benzotriazol oder Tolutriazol wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-tolutriazol und 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-benzotriazol; Alkoxyalkyl benzotriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)-benzotriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benzotriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-tolutriazol.
- b) 1,2,4-Triazole und deren Derivate, z.B. 3-Alkyl (oder Aryl)-1,2,4-Triazole, Man nich-Basen von 1,2,4-Triazolen wie 1-[Di(2-ethylhexyl)amino methyl]-1,2,4-triazol; Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazole acylierte 3-Amino-1,2,4-triazole.
- c) Imidazolderivate, z.B. 4,4'-Methylenbis(2-undecyl)-5-methylimidazol, Bis[(N-methyl)-imidazol-2-yl]carbinol-oc-tylether.
- d) Schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen, z.B. 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol und deren Derivate; 3,5-Bis[di(2-ethylhexyl)amino-methyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
- e) Aminoverbindungen, z.B. Salicylidene-propylen diamin, Salicylaminoguanidin und deren Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsalze und Anhydride, z.B. Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxy- und Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyloxy(ethoxy)-essigsäure und deren Aminsalze, ferner N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäure anhydride, z.B. Dodecenylobernsteinsäure-anhydrid, 2-Carboxymethyl-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Aminsalze.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:
 - I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Aminsalze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. ölföslche Alkyl ammoniumcarboxylate, ferner 1-[N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.
 - II. Heterocyclische Verbindungen, z.B.:
 - Substituierte Imidazoline und Oxazoline, 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:
 - Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate

d) Schwefelhaltige Verbindungen, z.B.:

Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate, Alkylthio- substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-Sulfoacidsäuren und deren Salze.

e) Glycerinderivate, z.B.:

Glycerin-monooleat, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glycerine, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glycerine, 2-Carboxyalkyl-1,3-dialkylglycerine.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

10 Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinyl pyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

Beispiele für Stockpunkttemperatur sind:

15 Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispersiermittel/Tenside sind:

20 Polybutenylbernsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisssschutz-Additive sind:

25 Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte Olefine und pflanzliche Oele, Zinkdialkylthiophosphate, alkylierte Triphenyl phosphate, Tritolyphosphat, Tricresylphosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und tri- sulfide, Aminsalze von Mono- und Dialkylphosphaten, Aminsalze der Methylphosphonsäure, Diethanolaminomethyltolyltriazol, Di(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol, Derivate des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazols, 3-((Bis-isopropoxy-phosphinothiaryl)thio)-propionsäure-ethylester, Triphenylthiophosphat (Triphenylphosphorothioat), Tris(alkylphenyl)phosphorothioate und deren Gemische, (z.B. Tris(isononylphenyl)phosphorothioat), Diphenylmonononylphenyl-phosphorothioat, Isobutylphenyl- diphenyl-phosphorothioat, Dodecylaminsalz des 3-Hydroxy-1,3-thiaphosphetan-3-oxids, Trithiophosphorsäure-5,5,5-tris[isoctylacetat (2)], Derivate von 2-Mercapto-benzthiazol wie 1-[N,N- Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-mercato-1H-1,3-benzthiazol, 5-Ethoxycarbonyloctyl-dithiocarbamat.

35 Besonders wirksam sind die erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit phenolischen und/oder aminischen Antioxidantien.

Überzugsmittel bestehen im allgemeinen aus Bindemitteln, Zusatzstoffen und gegebenenfalls fargebenden Komponenten.

Als Bindemittel kommen prinzipiell alle in der Technik gebräuchlichen in Betracht, beispielsweise solche, wie sie beschrieben sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 368-426. VCH, Weinheim 1991.

0 Allgemein handelt es sich um ein filmbildendes Bindemittel basierend auf einem thermoplastischen oder thermohärtbaren Harz, vorwiegend auf einem thermohärtbaren Harz. Beispiele hierfür sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxid-, Polyurethanharze und deren Gemische.

45 Es kann sich um ein kalt aushärtbares oder ein heiß aushärtbares Bindemittel handeln, wobei die Zugabe eines Härtungskatalysators vorteilhaft sein kann. Geeignete Katalysatoren, die die Aushärtung des Bindemittels beschleunigen, sind bei spielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, S.469. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

50 Bevorzugt sind Überzugsmittel, die als filmbildendes Bindemittel Epoxidharze, Polyurethanharze, Polyesterharze, Acrylharze und deren Copolymerharze, Polyvinylharze, Phenolharze, Alkydharze oder Mischungen solcher Harze enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können in den Überzugsmitteln zu 0,001 bis 10, bevorzugt zu 0,1 bis 5 % enthalten sein.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um Überzugsmittel bzw. Lacke, so können diese ebenfalls weitere übliche Komponenten enthalten, z.B. aus der Gruppe der Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Fließkontrollmittel, Haftverbesserer, Härtungskatalysatoren, Lichtschutzmittel oder Antioxidantien.

55 Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen, wie vorstehend beschrieben, führen zu bevorzugten Zusammensetzungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen oder Verbindungsgemischen der Formel I als Additive in Schmierstoffen, Hydraulik- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder Beschichtungs- und Überzugsmitteln sowie ein Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, Metallbearbeitungs-

oder Hydraulikflüssigkeiten oder von Beschichtungs- oder Überzugsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß diesen Verbindungen oder Verbindungsgemische der Formel I zugesetzt werden.

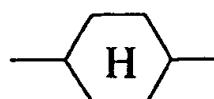
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Es wird jeweils unter Stickstoff gearbeitet. Wenn die Produkte bereits beim Abkühlen der Reaktionslösung zu kristallisieren beginnen, wird abfiltriert und auf weitere Reinigung verzichtet.

Beispiele

10 Herstellungsbeispiele

(In den Tabellen sowie in der übrigen Beschreibung bedeuten Me = Methyl, und die Gruppe

15



20 bedeutet Cyclohexylen).

Methode 1

In einem 4-Hals-Sulfierkolben (Reaktionsgefäß mit flachem Boden) mit mechanischem Rührer, Wasserabscheider nach Dean-Stark, Thermometer und Stickstoffeinleitung werden 0,2 mol (Benzotriazol; 0,2mol Aldehyd, 0,1mol Diol (vgl. Tabelle 1) und 0,2g p-Toluolsulfinsäure in 200ml Cyclohexan vorgelegt.

Die Reaktionslösung wird so lange am Rückfluß erhitzt, bis sich die theoretische Menge von 0,2mol Wasser abgeschieden hat.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird dreimal mit 100ml wäßriger 5% Na₂CO₃-Lösung und 30 mit zweimal 100ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Schluß wird 2 Stunden bei 60°C im Hochvakuum getrocknet.

35

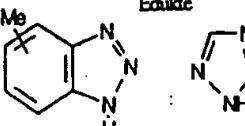
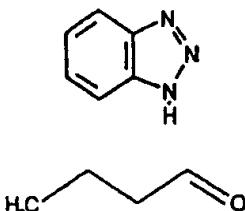
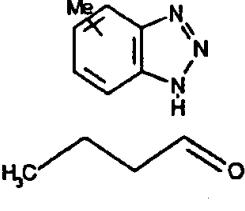
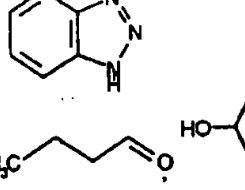
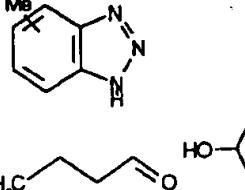
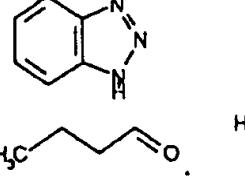
40

45

50

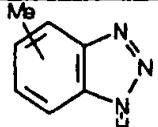
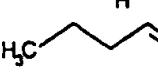
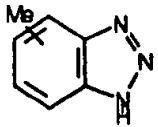
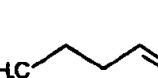
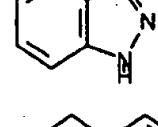
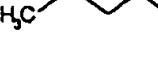
55

Tabelle I: Beispiele nach Methode I

Bsp. Nr.	Edukte	Ausbeute	Elementaranalyse
1		28 % oranges Oel	Ber.: C: 64,2 H: 8,3 N: 17,9 Gef.: C: 64,2 H: 8,3 N: 17,9
2		98 % gelbes Oel	Ber.: C: 68,5 H: 7,8 N: 17,1 Gef.: C: 69,1 H: 8,4 N: 14,8
3		100 % oranges Oel	Ber.: C: 69,5 H: 8,2 N: 16,2 Gef.: C: 70,1 H: 8,8 N: 14,0
Tabelle I: (Fortsetzung) Beispiele nach Methode I			
4		99 % gelboranges Oel	Ber.: C: 71,4 H: 8,6 N: 14,3 Gef.: C: 72,6 H: 9,5 N: 12,1
5		99 % gelbes Harz	Ber.: C: 72,3 H: 8,9 N: 13,7 Gef.: C: 73,4 H: 9,6 N: 11,4
6		98 % oranges Oel	Ber.: C: 67,5 H: 7,4 N: 18,2 Gef.: C: 67,8 H: 7,8 N: 16,7

50

55

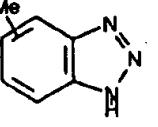
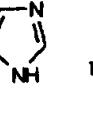
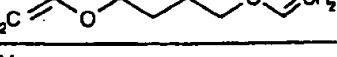
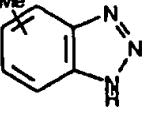
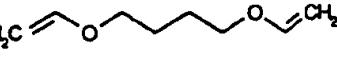
Bsp. Nr.	Beispiele nach Methode 1 Edukte	Ausbeute	Elementaranalyse		
			Ber.: C: 68,5 H: 7,8 N: 17,1	Gef.: C: 69,3 H: 8,4 N: 14,8	
5	7  : 	98 % oranges Öl	Ber.: C: 68,5 H: 7,8 N: 17,1	Gef.: C: 69,3 H: 8,4 N: 14,8	
10					
15	8  :  Polyethylen glycol 300	88 % oranges Öl	Ber.: C: 62,2 H: 8,0 N: 12,8	Gef.: C: 63,5 H: 8,5 N: 10,8	
20					
25	9  :  Polyethylen glycol 400	83 % gelboranges Öl	Ber.: C: 60,9 H: 8,2 N: 10,7	Gef.: C: 62,7 H: 8,7 N: 9,8	

Methode 2

In einem 4-Hals-Sulfierkolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffeinführung werden 0,2mol Triazol, 0,1mol Divinylether und 0,2g p-Toluolsulfinsäure in 100ml Lösungsmittel (vgl. Tabelle 2) vorgelegt.

Die Reaktionslösung wird bis zum Verschwinden der Edukte (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) am Rückfluß gekocht.

Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird dreimal mit 100ml wäßriger 5% Na_2CO_3 -Lösung und zweimal mit 100ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Schluß wird 2Stunden bei 60°C im Hochvakuum getrocknet.

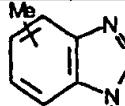
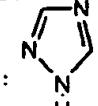
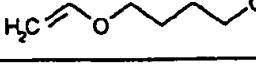
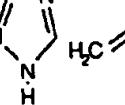
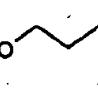
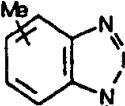
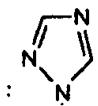
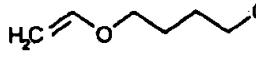
Bsp. Nr.	Beispiele nach Methode 2 Edukte	L. ö. sungsmittel	Ausbeute	Elementaranalyse		
				Ber.: C: 59,3 H: 7,0 N: 24,4	Gef.: C: 58,6 H: 7,2 N: 23,5	
45	10  :  1:1 	Toluol	86 % braunes Öl	Ber.: C: 59,3 H: 7,0 N: 24,4	Gef.: C: 58,6 H: 7,2 N: 23,5	
50	11  : 	Cyclohexan	91 % braunes Harz	Ber.: C: 64,7 H: 6,9 N: 20,6	Gef.: C: 64,8 H: 7,0 N: 20,4	

Methode 3

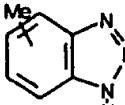
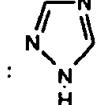
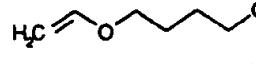
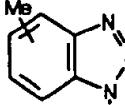
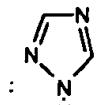
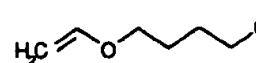
In einem 4-Hals-Sulfierkolben mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffeinführung werden 0,2mol (Benzo)Triazol, 0,1mol Divinylether und 0,2g p-Toluolsulfonsäure in 100ml Lösungsmittel (vgl. Tabelle 3) vorgelegt.

Die Reaktionslösung wird bis zum Verschwinden der Edukte (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie) am Rückfluß gekocht. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionslösung gibt man 5g pulverisiertes CaO und etwas MgSO₄, läßt 10 Minuten röhren und filtriert die Suspension. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das Produkt 2 Stunden bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

10

Tabelle 3: Bsp. Nr.		Beispiele nach Methode 3 Edukte		LM	Ausbeute	Elementaranalyse		
15	12	 : 	1:1	A	85 % orangerotes Öl	Ber.: C 59,3	H 7,0	N 24,4
20						Gef.: C 58,8	H 7,1	N 23,7
25	13	 : 		A	38 % oranges Öl	Ber.: C 51,4	H 7,2	N 29,0
30	14	 : 	1,6:0,4	B	90 % rot-braunes Harz	Ber.: C 62,7	H 7,0	N 22,0
						Gef.: C 62,4	H 7,0	N 22,5

35

Tabelle 3: (Fortsetzung) Bsp. Nr.		Beispiele nach Methode 3 Edukte		LM	Ausbeute	Elementaranalyse		
	15	 : 	1,2:0,8	B	94 % rot-braunes Harz	Ber.: C 60,5	H 7,0	N 23,5
						Gef.: C 60,4	H 7,0	N 23,9
45	16	 : 	0,4:1,6	B	93 % rotes Öl	Ber.: C 55,0	H 7,1	N 27,5
50						Gef.: C 54,8	H 7,1	N 27,9

LM (L. Lösungsmittel): A = Tetrachlorkohlenstoff
B = Toluol

55

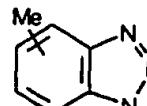
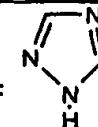
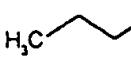
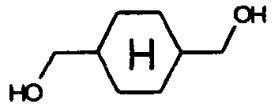
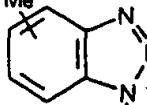
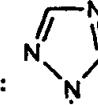
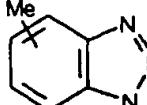
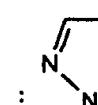
Methode 4

In einem 4-Hals-Sulfierkolben mit mechanischem Rührer, Wasserabscheider nach Dean-Stark, Thermometer und Stickstoffeinleitung werden 0,2mol (Benzo)Triazol, 0,2mol Butyraldehyd, 0,1mol 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan und 0,2g p-Toluolsulfinsäure in einem Gemisch von 100ml Cyclohexan und 100ml Toluol zum Rückfluß erhitzt.

Nachdem sich die theoretische Menge von 0,2mol Wasser abgetrennt hat, wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden 5g CaO und etwas MgSO₄ zugegeben, 10Minuten röhren gelassen und die Suspension filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das Produkt 2Stunden bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

10

Tabelle 4: Beispiele nach Methode 4

Bsp. Nr.	Edukte	Ausbeute	Elementaranalyse
15 17	 :  1,6:0,4	96 % oranges Harz	Ber: C: 68,2 H: 8,3 N: 17,0 Gef: C: 68,2 H: 8,3 N: 17,0
20 25 30 35 40	 		
18	 :  1,2:0,8	96% oranges Harz	Ber: C: 66,8 H: 8,4 N: 18,0 Gef: C: 66,7 H: 8,4 N: 17,3
19	 :  0,4:1,6	97% oranges Öl	Ber: C: 63,5 H: 8,6 N: 20,2 Gef: C: 63,3 H: 8,7 N: 18,7

Anwendungsbeispiele

45

Beispiel A1 : Kupfer Korrosionstest (modifiziert nach ASTM D-130)

0,05 Gewichts% der zu testenden Verbindung werden in einem Turbinenöl der Viskosität 29,7 mm²s⁻¹ bei 40°C und 5,05 mm²s⁻¹ bei 100°C (Schwefelgehalt 0,22%) gelöst. Weitere 50 ppm elementarer Schwefel werden zugegeben.

Ein mit Siliciumcarbid poliertes Kupferblech (60 x 10 x 1 mm) wird vollständig in die Öllösung getaucht und 3 Stunden bei 100 °C dort belassen. Danach wird das Kupferblech aus dem Öl genommen und mit Petrolether gespült. Es folgt die Bewertung nach der ASTM D 130 Copper Strip Corrosion Standard Chart (Vgl. Tabelle 5). Die Beurteilung geschieht in vier Stufen:

55

- 1 - kein Beschlag 2 - mäßiger Beschlag
- 3 - starker Beschlag 4 - Korrosion,

wobei innerhalb der Zahlengruppen 1 bis 4 noch auf Grund der Schattenbildung auf den Proben eine Feinunterteilung

vorgenommen wird. In der qualitativen Beurteilung A bis E steht dabei die Wertung A vor B, B vor C usw. Die Tabelle zeigt jeweils Werte zweier Bleche (Parallelbestimmung).

Tabell 5:

Kupfer Korrosionstest	
Verbindung aus Beispiel Nr.	Beurteilung
--	3B/4A
10	1A/1A
13	1A/1A
1	1A/1B
14	1A/1A
15	1A/1A
16	1A/1A

Beispiel A2: Rotary Bomb Oxidation Test (RBOT), ASTM D 2272

0,05 Gewichts% der zu testenden Verbindung werden in einem Turbinenöl (Viskosität $29,7 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 40°C und 20 $5,05 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bei 100°C , Schwefelgehalt 0,22%) gelöst. Weitere Komponenten sind 0,15% eines phenolischen¹⁾, 0,05% eines aminischen²⁾ Antioxidans und 0,07% eines Korrosionsinhibitors³⁾ (Vgl. folgende Tabelle). 50 ml der so erhaltenen Mischung werden mit 5 ml Wasser in das Testgefäß gegeben, das als Katalysator eine Kupferspirale enthält. Das Gefäß wird mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 620 kPa beladen, verschlossen und in einem 150°C heißen Bad rotiert. Gemessen wird die Zeit, in welcher der Sauerstoffdruck um 172 kPa abfällt.

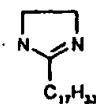
Tabelle 6:

Rotary Bomb Oxidation Test (RBOT)	
Verbindung aus Beisp. Nr.	Zeit [min]
--	278
10	830
13	1048
1	751
14	1039
15	1084
16	1155

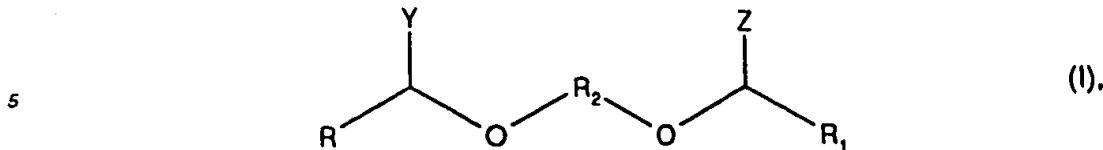
1) Gemisch von tert-butylierten Phenolen, erhältlich als Irganox™ 140

2) Gemisch von Diphenylamin-Verbindungen, kommerziell erhältlich als Irganox™-57, vgl. US-5,073,278, Sp. 2. Z. 50

3) Hitec™ 536, $\text{H}_{23}\text{C}_{12}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CO-NH-CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH-CH}_2-\text{CH}_2$

**Patentansprüche**

1. Verbindungen der Formel I



worin

10 Y und Z unabhängig voneinander ein Rest der Formel

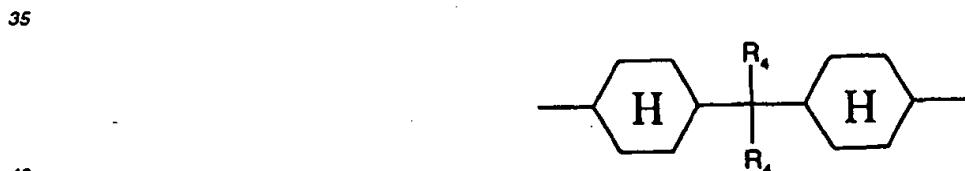


20 oder



30 sind,

R und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈Cycloalkyl, Phenyl oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet,
R₂ C₂-C₂₀ Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen, ein Rest der Formel



oder -(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}- ist, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 20 stehen,
R₃ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, und
R₄ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

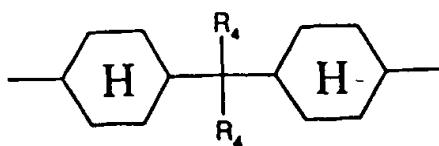
45 sowie Mischungen solcher Verbindungen.

2. Verbindungen oder Mischungen gemäß Anspruch 1, worin R und R₁ gleich sind.

50 3. Verbindungen oder Mischungen gemäß Anspruch 1, worin

R und R₁ Wasserstoff, C₁-C₉-Alkyl oder Phenyl,
R₂ C₂-C₁₅-Alkylen, C₅-C₆-Cycloalkylen, ein Rest der Formel

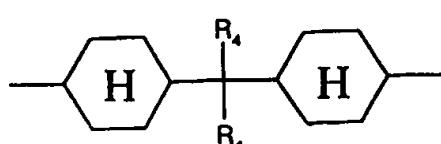
55



oder $-(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}-$, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 10 stehen, und
R₃ Wasserstoff oder Methyl sind.

- 10 4. Verbindungen oder Mischungen gemäß Anspruch 1, worin R und R₁ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl sind,

R₂C₂-C₁₂-Alkylen, Cyclohexylen oder ein Rest der Formel

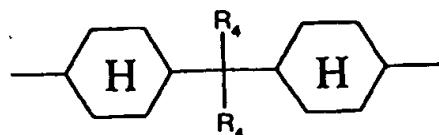


20

oder $(C_nH_{2n}O)_mC_nH_{2n}$ ist, wobei n für 2, 3 oder 4 und m für 1 bis 10 stehen, und
R₃ Wasserstoff oder Methyl ist.

- 25 5. Verbindungen oder Mischungen gemäß Anspruch 4, worin

R₂C₂-C₈-Alkylen oder Cyclohexylen oder ein Rest der Formel



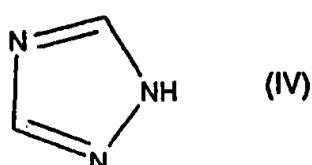
35

ist.

6. Mischungen von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin die Reste Y und Z verschieden sind mit solchen Verbindungen der Formel I, worin die Reste Y und Z gleich sind.

40

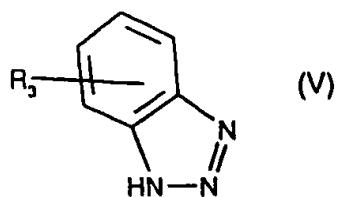
7. Verfahren zu Herstellung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formel I und deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel



50

oder ein Benzotriazol der Formel

55



oder Mischungen davon

- 10 (i) mit Aldehyden $R_1\text{CHO}$ oder RCHO oder Mischungen solcher Aldehyde und Diolen $\text{HO}-\text{R}_2-\text{OH}$ umsetzt, wobei die Reste R , R_1 , R_2 und R_3 wie in Anspruch 1 definiert sind oder
(ii), wenn R_1 und R Methyl sind und R_2 und R_3 wie in Anspruch 1 definiert sind, mit Divinylethern der Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ umsetzt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, worin Mischungen von Verbindungen der Formeln IV und V eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Molverhältnis IV : V im Bereich von 1:9 bis 9:1 liegt.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Molverhältnis IV : V im Bereich von 1:4 bis 4:1 liegt.
11. Nach dem Verfahren des Anspruchs 7 erhältliche Produkte bzw. Produktgemische.
- 25 12. Zusammensetzungen enthaltend
- A) einen Schmierstoff, eine Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeit oder ein Beschichtungs- oder Überzugsmittel und
B) mindestens eine Verbindung bzw. ein Verbindungsgemisch oder Produkt nach Anspruch 1 oder 11.
- 30 13. Zusammensetzungen nach Anspruch 12, worin die Komponente A) ein Schmierstoff ist.
14. Zusammensetzungen nach Anspruch 13, worin der Schmierstoff ein Motoröl ist.
- 35 15. Zusammensetzungen nach Anspruch 14, die zusätzlich weitere Stabilisatoren wie Antioxidantien, weitere Metalldesaktivatoren, Rostinhibitoren, Viskositäts-Index-Verbesserer, Stockpunktterniedriger, Dispergiermittel/Tenside und/oder Hochdruck- und Verschleißschutzadditive enthalten.
16. Zusammensetzungen nach Anspruch 15, die als weitere Antioxidantien phenolische und/oder aminische Antioxidantien enthalten.
- 45 17. Verwendung von Verbindungen oder Verbindungsgemischen gemäß Anspruch 1 oder 11 als Additive in Schmierstoffen, Hydraulik- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder Beschichtungs- und Überzugsmitteln.
18. Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- oder Hydraulikflüssigkeiten oder von Beschichtungs- oder Überzugsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß diesen Verbindungen oder Verbindungsgemische gemäß Anspruch 1 oder 11 zugesetzt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0205

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	DE-A-15 21 762 (J.R. GEIGY AG) 25.September 1969 * das ganze Dokument * ---	1-18	C07D403/12 C07D249/18 C07D249/08 C09K15/30 C23F11/14 C10M133/44 //C10N30:12, C10N30:14
Y	DE-A-26 01 719 (CIBA-GEIGY AG) 29.Juli 1976 * Seite 17; Tabelle 2 * ---	1-18	
Y	EP-A-0 006 710 (MOBIL OIL CORPORATION) 9.Januar 1980 * das ganze Dokument * D & US-A-4 153 565 (BRAID M. & LANDIS P.S.) 8.Mai 1979 ---	1-18	
Y	WO-A-85 01964 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 9.Mai 1985 * das ganze Dokument * & EP-A-0 160 042 (HENKEL KGAA) 6.November 1985 ---	1-18	
Y	EP-A-0 160 620 (CIBA-GEIGY AG) 6.November 1985 * das ganze Dokument * ---	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C07D
Y	EP-A-0 365 476 (CIBA-GEIGY AG) 25.April 1990 * das ganze Dokument * D & US-A-5 032 300 (O'NEIL R.M.) 16.Juli 1991 ---	1-18	
Y	EP-A-0 385 951 (CIBA-GEIGY AG) 5.September 1990 * das ganze Dokument * D & US-A-5 076 948 (O'NEIL R.M. & GRAHAM G.) 31.Dezember 1991 ---	1-18	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchewert	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	19.Juli 1996	Hartrampf, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderer Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0205

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	Klassifikation der Anmeldung (Int.Cl.6)	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 25, 22. Dezember 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 239321n, BELOUSOV A.M. ET AL.: "Reaction of vinyl ethers with tetrazole" Seite 846; Spalte 1; XP002008837 * Zusammenfassung * & ZH. ORG. KHM. (ZORKAE), Bd. 16, Nr. 6, 1980, Seiten 1313-1315. & J. ORG. CHEM. USSR (JOCYA9), Bd. 16, Nr. 6, 1980, Seiten 1135-1137,</p> <p>---</p>	1-18		
D,A	<p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1 (JCPRB4), Nr. 4, April 1987, Seiten 791-797, XP002008836 KATRITZKY A.R. ET AL.: "The chemistry of N-substituted benzotriazoles. Part 2. Reactions of benzotriazole with aldehydes and aldehyde derivatives. 1-(.alpha.-Hydroxyalkyl)-, 1-(.alpha.-alkoxyalkyl)-, and 1-(.alpha.-acyloxyalkyl)benzotriazoles" * Verbindungen (12), (13) und (18) *</p> <p>-----</p>	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)	
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>				
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
MÜNCHEN	19.Juli 1996	Hartrampf, G		
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				